

Reference 6

JP Patent Application Disclosure No. 11-139921; 25 May 1999

JP Patent Application No. 10-259661; 14 September 1998

Priority: DE 19740234.8; 12 September 1997;

Applicant: ESPE Dental AG






Title: Dentalmassen auf Polyetherbasis

This publication is equivalent to EP0901785A2.

# COMPOSITION FOR DENTAL USE BY USING POLYETHER AS BASE

**Publication number:** JP11139921 (A)  
**Publication date:** 1999-05-25  
**Inventor(s):** ECKHARDT GUNTER; WANKE ERICH DR; LECHNER  
 GUENTHER; BISSINGER PETER; MIKULLA MARKUS  
**Applicant(s):** ESPE DENTAL AG  
**Classification:**  
 - international: **A61K6/10; A61K6/10;** (IPC1-7): A61K6/10  
 - European: A61K6/10  
**Application number:** JP19980259661 19980914  
**Priority number(s):** DE19971040234 19970912

## Also published as:

 EP0901785 (A2)  
 EP0901785 (A3)  
 EP0901785 (B1)  
 US6383279 (B1)  
 DE19740234 (A1)

more >>

## Abstract of JP 11139921 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a composition for dental use having very excellent withdrawability while having excellent impression precision. **SOLUTION:** This composition for dental use comprises a polyether derivative as the base wherein the content of cyclic oligomer polyethers in the polyether derivative is <5.0 wt.%. For this composition for dental use, a polyether polyol is used as the base, that is, a product obtained by copolymerizing tetrahydrofuran and ethylene oxide in the presence of a strong acid or a product obtained from preparations containing ethylene oxide units and/or propylene oxide units and tetrahydrofuran units can be used. Removal of the cyclic oligomer polyether is conducted by separation through a membrane and/or extraction.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-139921

(43)公開日 平成11年(1999) 5月25日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

A 6 1 K 6/10

識別記号

F I

A 6 1 K 6/10

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-259661

(22)出願日 平成10年(1998) 9月14日

(31)優先権主張番号 1 9 7 4 0 2 3 4 . 8

(32)優先日 1997年 9月12日

(33)優先権主張国 ドイツ (D E)

(71)出願人 598108272

エスベ デンタル アクチエンゲゼルシャ  
フト

ESPE Dental AG

ドイツ連邦共和国、デー 82229 ゼーフ  
ェルト、エスベ プラッツ (番地なし)

(72)発明者 グンター エクハルト

ドイツ連邦共和国、デー 82346 フリー  
ディング、フルテンシュトラッセ 8

(72)発明者 エーリッヒ ヴァーネク

ドイツ連邦共和国、デー 86916 カオフ  
ェリンク、エッセンシュトラッセ 15

(74)代理人 弁理士 武石 靖彦 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエーテルを基剤とした歯科用組成物

(57)【要約】

【課題】 良好な印象精度を有しながら、非常に良好な  
取り出し性を有した歯科用組成物を提供する。

【解決手段】 本発明の歯科用組成物は、ポリエーテル  
誘導体類を基剤としたものであって、該ポリエーテル誘  
導体類中における環状オリゴマーポリエーテル類の含有  
量が5.0重量%未満であることを特徴とする。この歯  
科用組成物では、ポリエーテルポリオール類が基剤とし  
て使用され、強酸の存在下でテトラヒドロフランとエチ  
レンオキシドを共重合させることにより製造されたもの  
や、エチレンオキシド単位及び／又はプロピレンオキシ  
ド単位並びにテトラヒドロフラン単位を含むものから調  
製されたものが使用でき、環状オリゴマーポリエーテル  
類の除去は、膜分離や抽出などにより行なわれる。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 ポリエーテル誘導体類を基剤とした歯科用組成物であって、前記ポリエーテル誘導体類中における環状オリゴマーポリエーテル類の含有量が5.0重量%未満であることを特徴とする歯科用組成物。

【請求項2】 前記ポリエーテル誘導体類中における環状オリゴマーポリエーテル類の含有量が0.9重量%未満であることを特徴とする請求項1記載の歯科用組成物。

【請求項3】 前記ポリエーテル誘導体類中における、500g/モル以下の分子量を有する環状オリゴマーポリエーテル類の含有量が、0.5重量%未満であることを特徴とする請求項1または2記載の歯科用組成物。

【請求項4】 前記ポリエーテル誘導体類中における、350g/モル以下の分子量を有する環状オリゴマーポリエーテル類の含有量が、0.2重量%未満であることを特徴とする請求項1～3に記載の歯科用組成物。

【請求項5】 強酸の存在下にてテトラヒドロフランとエチレンオキシドを共重合させることにより製造されたポリエーテルポリオールから調製されたものであることを特徴とする請求項1～4に記載の歯科用組成物。

【請求項6】 エチレンオキシド単位および／またはプロピレンオキシド単位並びにテトラヒドロフラン単位を含むポリエーテルポリオールから調製されたものであることを特徴とする請求項1～4に記載の歯科用組成物。

【請求項7】 前記ポリエーテル誘導体類が、アジリジノ基によって官能化されたものであることを特徴とする請求項1～6に記載の歯科用組成物。

【請求項8】 前記ポリエーテル誘導体類が、アクリル基、メタクリル基、アリル基、ビニル基、ビニルエーテル基およびマレエート基などの二重結合を含んだ基によって官能化されていることを特徴とする請求項1～6に記載の歯科用組成物。

【請求項9】 前記ポリエーテル誘導体類がエポキシド基によって官能化されていることを特徴とする請求項1～5に記載の歯科用組成物。

【請求項10】 請求項1～9に記載される歯科用組成物において使用するためのポリエーテル誘導体類の製造方法であって、アジリジノ基および／または二重結合含有基および／またはエポキシド基による官能化を行う前に、膜分離によって前記環状オリゴマーポリエーテル類が前記ポリエーテルポリオール類から取り除かれることを特徴とするポリエーテル誘導体類の製造方法。

【請求項11】 請求項1～9に記載される歯科用組成物において使用するためのポリエーテル誘導体類の製造方法であって、アジリジノ基および／または二重結合含有基および／またはエポキシド基による前記ポリエーテルポリオール類の官能化を行った後に、抽出によって前記環状オリゴマーポリエーテル類が取り除かれることを特徴とするポリエーテル誘導体類の製造方法。

【請求項12】 前記環状オリゴマーポリエーテル類の除去を、 $C_4 \sim C_{12}$ の炭化水素を用いた抽出によって行うことを特徴とする請求項10または11に記載のポリエーテル誘導体類の製造方法。

【請求項13】 歯科医療または歯科技工分野における印像を採取するための、請求項1～9に記載の歯科用組成物の使用。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエーテル誘導体類を基剤とした歯科用組成物、それらの製造方法および、印像材料としてのそれらの使用に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】ポリエーテル誘導体類の製造方法および歯科用材料におけるそれらの使用は、昔から知られてきた。すなわち、例えば、DE-C-1745810号には、アジリジノポリエーテル類を基剤とした成形物の製造方法が開示されている。

【0003】ポリエーテル印像組成物におけるアジリジノポリエーテル類の使用は、特許明細書DE-C-3246654号、EP-A-0421371号およびEP-A-0110429号に開示されている。EP-A-0460478号には、ポリエーテルウレタンアクリレート類を基剤とした光硬化性の印像材料が開示されている。

【0004】適した印像組成物を用いて、患者の口の中における現実の状態の印像を採取することは、精度良く適合する義歯セット、歯冠およびブリッジ、インレーおよびアンレーの製造において予め必要な条件である。

【0005】公知の印像組成物の中で、ポリエーテル誘導体類を基剤とした組成物は、親水性であるという特徴を有しており、親水性であることにより、非常に高精度の印像を得ることが可能である。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら組成物の欠点は、簡単に取り外しを行うことができないということである。言い換えると、印像を採取した際のコピーの取り外し性と、印像の鋳造物を形成した後の石膏模型の取り外し性が充分ではない。

【0007】本発明の課題は、上述の欠点を示さずに、容易に取り外し可能な、ポリエーテル誘導体類を基剤とした歯科用組成物を提供することである。

**【0008】**

【課題を解決するための手段】このような課題は、環状オリゴマーポリエーテル類の含有量が5.0重量%未満、好ましくは0.9重量%未満であることを特徴とするポリエーテル誘導体類を基剤とした歯科用組成物によって達成される。本発明では、上記の特徴を有する歯科用組成物において、ポリエーテル誘導体類中における、

500g/モル以下の分子量を有する環状オリゴマーポリエーテル類の含有量が、0.5重量%未満であることが好ましい。更に本発明では、上記の特徴を有する歯科用組成物において、ポリエーテル誘導体類中における、350g/モル以下の分子量を有する環状オリゴマーポリエーテル類の含有量が、0.2重量%未満であることが特に好ましい。

【0009】驚くべきことに、本発明の構成の範囲内において、前記ポリエーテル組成物中に存在している環状ポリエーテルオリゴマー類が原因で、組成物は、印像採取時のコピーの取り外し性が悪くなり、しかも印像のキャストを形成した後の石膏型の取り外し性が悪くなることが見出された。

【0010】

【発明の実施の形態】歯科用材料において使用されるポリエーテル誘導体類の基剤は、ポリエーテルポリオール類であり、このポリエーテルポリオール類は種々の重合方法によって製造することができ、一般的には500～10,000g/モルの範囲にある分子量を有している。

【0011】テトラヒドロフランまたはエチレンオキシドのホモ重合、または強酸の触媒作用の下でのテトラヒドロフランとエチレンオキシドの共重合によるポリエーテルグリコール類の製造の間に、線状ポリエチレングリコールの他に環状オリゴマー類が形成されること、および反応条件によってこのような環状オリゴマー類の含有量が20重量%にまでなり(DE-A-3514547号)、工業的なポリエーテルポリオール類の場合には、この含有量が通常は10重量%以下であるということは既に公知である(G. ブラックメイヤー等、ACS Symp. Ser. 172巻、(1981年)、第197～203頁)。

【0012】これらの環状オリゴマー類は、コモノマー組成および反応条件によって種々の環の大きさおよび/または取り込みモノマー単位の種々の比率を有している。

【0013】この環状オリゴマー類の除去に関する方法もまた、従来技術において開示されている。すなわち、EP-A-0153794号には、ヘプタンを用いた抽出によって環状オリゴマー類を除去することが開示されている。

【0014】環状オリゴマー類を除去するための抽出方法もまた、DE-A-3514547号、DE-A-3607946号およびDE-A-3730888号に記載されている。

【0015】短経路エバポレーター内での上流側真空蒸留による三相抽出は、EP-A-0305853号に提案されている。

【0016】110～150℃の温度で減圧下にて水を添加することにより精製された低臭性の高分子量ポリエ

ーテルポリオール類が、DE-A-19530388号に記載されている。このような精製方法によって、臭いの強い化合物の含有量の減少がもたらされ、このように精製されたポリエーテル類を、低放出性のモノマー、化粧品およびポリエーテルポリオール類からなる医薬品の製造に適したものとすることができる。

【0017】歯科用組成物の場合には、環状オリゴマー類を取り除くことは、これまでは考えられてこなかった。というのは、これら歯科用組成物は優れた物性を有しているので、環状オリゴマー類を取り除く必要がなかったからである。驚くべきことに、上述の如く、本発明の構成の範囲内において、ポリエーテル組成物を取り出す際に困難であるのは、環状オリゴマー類が存在するためであるということがわかった。これらを除去することで、ポリエーテルを基剤とした歯科用組成物にあって、容易に取り外し可能であると同時に、印像精度が良好なまま維持されたものが得られる。

【0018】モノマー類の予め決められた取り込み割合については、環状オリゴマー性のポリエーテル類の総含有量、個々の種類のものの他に対する存在割合、および環状オリゴマー類の分子量分布が、反応温度及び、反応時間を通してモノマー類の実際の濃度パターンによって影響を受けることがある。

【0019】環状オリゴマーポリエーテル類の含有量の分析測定および個々のオリゴマー種の存在割合は、FID検出器を有したガスクロマトグラフィーまたGC-MSカップリングを用いて行うことができる。

【0020】環状オリゴマーポリエーテル類の除去は、ポリエーテルポリオール類の製造段階と、アジリジノ基、二重結合含有基およびエポキシド基による官能化の後のどちらにおいても行うことができ、蒸留および抽出または膜分離による方法が使用可能である。

【0021】蒸留に基づく分離方法は、高温を加えることを伴うので、熱的に損傷を受ける危険性がある。したがって、蒸留を用いて精製されたポリエーテルポリオール類はほとんどの場合、好ましくない臭いを有することになる。

【0022】予め官能化されたポリエーテルポリオール類の蒸留による精製は、早期重合の危険があるために実施することが困難である。4～12個の炭素原子を有する炭化水素を用いた抽出は、環状オリゴマーポリエーテル類の抽出による除去において、原則的には適している。このような抽出は、公知の液体/液体分離方法に従って連続的に行うこともバッチ式にて行うことも可能である(ウルマンの工業化学の百科辞典、第5版、第B3巻:ユニットオペレーション参照)。炭化水素を用いた抽出による環状オリゴマーポリエーテル類の除去は、ポリエーテルポリオール類の段階においても、官能化に引き続き行うこともいずれも可能である。歯科用材料において使用するためのポリエーテル誘導体類を製造する間に、

抽出によって環状物質を除去する精製段階を、官能化の後の精製段階と組み合わせることが好ましいことが明らかとなった。

【0023】官能化に使用されるポリエーテルポリオール類は、好ましくはテトラヒドロフランとエチレンオキシドとを10:1~1:1のモル比で、好ましくは5:1~3:1のモル比で、例えば、フッ化ホウ素エーテルエステルのような強酸の存在下において、共重合させることによって製造される。

【0024】また、官能化を行うには、テトラヒドロフラン単位の他に、エチレンオキシド単位及び／又はプロピレンオキシド単位も含有したポリエーテルポリオール類を使用することも可能である。

【0025】このポリエーテルポリオール類は少なくとも2個の水酸基を有しているが、1分子当たり20個までの水酸基を含有していてもよい。

【0026】官能化を行うのに使用されるポリエーテルポリオール類の分子量( $M_n$ )は、500~20,000g/モルの範囲内、好ましくは2,000~10,000g/モルの範囲内にある。アジリジノ基による官能化は、例えばDE-C-1745810号に記載された方法に従って行うことができる。

【0027】例えば3,4-エポキシシクロヘキシル基などのエポキシ基を用いた官能化は、DE-A-19534668号の教示に従って実施可能である。(メタ)アクリレート基を用いた官能化は、例えばDE-A-4406858号の実施例1に従って行うことができる。第一級アルコールの変換についての公知の方法は、アリル基、ビニル基、ビニルエーテル基およびマレエート基を用いた官能化に使用することができる。

【0028】ポリマー形成反応を経て硬化する歯科用組成物は、上記の官能化されたポリエーテル誘導体類から製造することができる。好ましいポリマー形成反応は、フリーラジカル重合およびカチオン重合であり、ヒドロシリル化も好ましい。

【0029】環状オリゴマーポリエーテル類を主として含まない、官能化されたポリエーテル誘導体類の使用は、歯科医療または歯科技工において使用される全く異なった歯科用組成物にて行うことができる。使用するのが好ましい分野は、单相および二相の歯科医療印象採取および咬合記録である。

【0030】以下の実施例を用いて本発明を更に説明する。

#### 【0031】

【実施例】低レベルの環状オリゴマー類を含む混合ポリエーテルジメタクリレートの製造を、製造例1に従って行った。製造例2には、DE-C-1745810号に従って得られたビス-アジリジノポリエーテルから出発した環状オリゴマーポリエーテル類を低レベルにて含むビス-アジリジノポリエーテルの製造方法が記載されて

いる。

【0032】製造例1および2のポリエーテル誘導体中の環状オリゴマーポリエーテル類の残留量の測定は、ガスクロマトグラフィーを用いて行った。

#### 【0033】分析方法

FID検出器を有したクロムパックガスクロマトグラフ(CP9000)を、ガスクロマトグラフ測定のために使用した。この検出器ブロックの温度は330℃であった。カラムとしては、クロムパック10mのDMSキャピラリー管を使用した。水素をキャリアガスとして使用し、このキャリアガス圧力は30kPaとした。分離は、温度プログラム方法(開始100℃、終了300℃、上昇割合20℃/分)で実施した。それぞれの場合においては、テスト溶液(ジクロロメタン中に2重量%)の1マイクロリットルを注入した。15-クラウン-5のクラウンエーテル(メルク社)を内部標準として添加した。ピーク領域は、ターボクロム評価ソフトウェア(PE-ネルソン社)を用いて算出した。実施例1~7の歯科用材料を製造するのに、製造例1および2のポリエーテル誘導体類を使用した。

【0034】印象の取り出し性は、異なった義歯状態である8人の患者それぞれについて、2人のオペレーターにより評価を行い、各印象を平均化した。

【0035】以下の評価システムは、取り出し性についての基準として作成されたものである。

- 1=非常に良好
- 2=良好
- 3=普通
- 4=不十分
- 5=悪い

#### 【0036】製造例1

低レベルの環状オリゴマー類を含有した混合ポリエーテルジメタクリレートの製造

エチレンオキシドとテトラヒドロフランとをモル比1:3でカチオン重合させることにより製造された、分子量( $M_n$ )が6500の混合ポリエーテルジオールを、DE-A-4406858号の実施例1に記載された方法と同様に、水酸化カリウムの触媒作用を用いたメタクリル酸無水物との反応によって、混合ポリエーテルジメタクリレートに変化させた。

【0037】この反応混合物を、水酸化カリウムの2%水溶液を添加することにより、攪拌しながら中性にした。この二相混合物をヘプタンで覆い、得られた三相混合物を10℃で2時間攪拌した。ヘプタン相を取り除いた後、この混合物をもう一度ヘプタンで覆った。このような操作を3回繰り返す、その後、ヘプタン相と水相を分離して分けた。

【0038】残存している水は、200ppmの4-メトキシフェノールを添加した後、中間相から50℃で真空蒸留することにより取り除いた。

【0039】このようにして得られた混合ポリエーテルジメタクリレートは無色であり、3420g/モルの二重結合等価質量を有していた。

【0040】上述のガスクロマトグラフ法によって測定された環状ポリエーテルオリゴマー類の含有量は0.09重量%であった。

#### 【0041】製造例2

環状物質を含まないアジリジノポリエーテルの製造  
DE-C-1745810号の教示に従って製造され、6100g/モルの数平均分子量を有し、しかも、エチレンオキシドのテトラヒドロフラン単位に対する取り込み割合が1:3.6であるアジリジノポリエーテルで、アジリジノ基を用いて官能化された後で水を用いて5回

洗浄された環状オリゴマーポリエーテル類を8.2重量部含有しているもの500重量部を、中間乾燥を行わずにヘキサン300重量部で覆い、20℃にて攪拌した。上側の相（ヘキサン相）を取り除き、残ったものをヘキサン300重量部でもう一度覆った。

【0042】このような操作を7回繰り返した。その後、ヘキサン相と水相とを分離して分けた。ヘキサン相を処理した後は、0.25重量%の環状オリゴマーポリエーテル類を含有したビス-アジリジノポリエーテル450重量部が得られた。

#### 【0043】

#### 【表1】

製造例3～5および比較例1

基本成分の調製

各場合において、基本成分100重量部は、表下に特開付られた調合物を混合することによって得られた。

成分	製造例3 基本ペーストB1 重量%	製造例4 基本ペーストB2 重量%	製造例5 基本ペーストB3 重量%	比較例1 基本ペーストVB1 重量%
製造例2に記載のアジリジノポリエーテル	57.1	52.8	51.8	—
ブベンジルトルエン	12.4	13.9	16.3	11.2
水素添加された珪土	14.8	15.8	15.1	14.5
珪土	15.9	19.9	14.7	13.9
着色顔料	2.8	2.8	2.8	2.8
アジリジノポリエーテル、DE-C-1745810号に従って製造され、M <sub>n</sub> =8108g/モル、エチレンオキシドのテトラヒドロフラン単位に対する取り込み割合1:3.6、環状オリゴマー類を8.2重量部含有	—	—	—	57.8

#### 【0044】製造例6

#### 触媒成分K1の製造

DE-A-2515593号の実施例27に従って得たスルホニウム塩32.9重量部、アセチルトリブチルルエン酸エステル32.0重量部、プロピレンオキシドとエチレンオキシドからなり、平均分子量が6500であるブロック共重合体界面活性剤5.8重量部、発熱性珪酸19.1重量部、珪藻土9.5重量部、および着色顔料0.7重量部を混練して、基本成分を硬化させるために使用される100重量部の触媒ペーストK1を製造した。

#### 【0045】実施例1～3および比較例1

#### 印像の製造

上記触媒成分と基本成分とを、以下に示されるようにして、重量比1:5にて混合ブロック上で混合し、この混合物を金属トレー上に移し替え、混合物が載った印像トレーを患者の口の中に差し入れた。混合を開始してから計算して、口の中で6分間の滞留時間の後、印像を取り出した。

#### 【0046】

#### 【表2】

比率1:5で混合された印像組成物の組成

	触媒ペースト	基本ペースト
実施例1	K1 (製造例6によるもの)	B1 (製造例3によるもの)
実施例2	K1	B2 (製造例4によるもの)
実施例3	K1	B3 (製造例5によるもの)
比較例1	K1	VB1 (比較例1によるもの)

【0047】印像の取り出し性は、上記の方法にて評価され、以下の表に示されている。

#### 【0048】

#### 【表3】

実施例1～3および比較例1による印像物の試験結果

	平均値 “取り出し性”
実施例1	2.7
実施例2	1.8
実施例3	1.5
比較例1	4.5

【0049】本発明の実施例の結果を比較例1のものと比較した結果から、本発明の組成物は優秀なものであることが示される。

#### 【0050】製造例7

#### 印像組成物の製造

製造例1による混合ポリエーテルジメタクリレート5

9.3重量部を、ルチリンTPO (BASF社) 0.9重量部、二重結合等価質量が245 g/モルであるウレタンジメタクリレート30重量部および、分子量が880 g/モルで二重結合等価質量が250 g/モルであるマルチアクリレート6.1重量部と反応させ、この混合物を、非常に細かく分散された珪酸 (HDK N20、ワッカー社) 3.7重量部を添加することによりチキソトロピー性のものとした。

【0051】実施例4  
製造例7において得られた印像組成物を、高い透明性を有したプラスチックトレー上に置き、この混合物が載っ

た印像トレーを患者の口の中に入れた。

【0052】上記印像組成物の照射は、400～500 nmの波長範囲の可視光を放射するランプを用いて、上記印像トレーのプラスチックを通して行った。

【0053】この印像物は2分半後に取り出し可能であった。

【0054】このような方法を8人の患者に対して実施したところ、患者は、印像の採取が小さな応力しか引き起こさないものであることを認めた。これに対して、比較例1の印像組成物を用いた印像の採取は、心地良いものではないと評価された。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ギュンテル レヒネル  
ドイツ連邦共和国、デー-82237 ヴェルトゼー、アム タイルスライン 3

(72)発明者 ペーター ビッシンゲル  
ドイツ連邦共和国、デー-86415 メリンク、ガベルスベルゲルシュトラッセ 11

(72)発明者 マルクス ミクラ  
ドイツ連邦共和国、デー-82346 アンデクス-フリーディング、ハルトシュトラッセ 18